

광반응, 펜톤, 그리고 Fe²⁺ 와 UV의 조합반응을 이용한 Triclosan의 분해 : 공정 비교 연구

손현석 · 조경덕[†]

서울대학교 보건대학원 환경보건학과

(2008년 3월 5일 접수, 2008년 4월 7일 채택)

Degradation of Triclosan by the Photolysis, the Fenton, and the Hybrid Reaction with Fe²⁺ and UV : A Comparative Study

Hyun-Seok Son · Kyung-Duk Zoh[†]

Department of Environmental Health, School of Public Health, Seoul National University

ABSTRACT : The degradation mechanism of Triclosan(TCS), which is a potent broad-spectrum antimicrobial agent and has been considered as an emerging pollutant, was investigated in the Fenton and the hybrid reaction with Fe²⁺ and UV-C. The results show that the Fe²⁺ is oxidized to 30% by H₂O₂, 28% by UV-C, and 15% by UV-A for 10 min. The degradation rate of TCS for beginning time(10 min) was higher in UV-C only reaction than that in hybrid reaction, which of the order was inverted according to the lapse of reaction time. The effect of methanol was the greatest in Fenton reaction, in which the degradation rate of TCS decreased from 90% to 5% by the addition of methanol. Chloride, ionic intermediate, was produced to 77% for 150 min of hybrid reaction(Fe²⁺ + UV-C), which was the greatest. In case with methanol, the generation rate of chloride for 15 min was ignorable in all reactions(≤2%) but the hybrid reaction with Fe²⁺ and UV-C(12%). Additionally, the removal rate of TOC in each reaction was estimated as the followed orders; Fe²⁺ + UV-C > Fe²⁺ + H₂O₂ > Fe²⁺ + UV-A > UV-C > UV-A. However, the Fenton reaction was almost stopped after 90 min because the reaction between Fe²⁺ and H₂O₂ cannot be kept on without adding the oxidant. The phenomena was not observed in the hybrid reaction. In view of generating chloride, the reductive degradation of TCS may be in the hybrid reaction with Fe²⁺ and UV-C, which is favorable to mineralize halogenated organic compounds such as TCS. Consequently, the hybrid process with Fe²⁺ and UV-C may be considered as the alternative treatment method for TCS.

Key Words : Fe²⁺, UV-C, UV-A, Hybrid Process, Triclosan, Methanol

요약 : 본 연구에서는 펜톤반응, 광반응, 그리고 Fe²⁺와 UV의 조합반응을 이용하여 항균제이면서 신중오염물질 중의 하나인 Triclosan(TCS)에 대한 분해 메커니즘을 해석하였다. 결과에 의하면 Fe²⁺의 산화율은 H₂O₂와 UV-C에서 각각 30%와 28%로 차이를 보이지 않은 반면 UV-A의 경우 15%로 차이를 보였다. TCS의 초기 분해속도는 광반응(UV-C > UV-A)이 Fe²⁺와 UV 조합반응과 펜톤반응보다 높았으나 반응시간의 경과와 함께 Fe²⁺가 포함된 조합반응에서의 분해속도 증가가 관찰되었다. 또한 반응중 메탄올의 첨가에 의해 모든 반응에서 영향을 받았고 펜톤반응의 경우 20분 동안 분해효율 90%에서 5%로 급감되었다. 이온성 부산물인 Cl⁻의 생성율은 Fe²⁺와 UV-C 조합반응에서 가장 높았으며(77%/150 min) 메탄올이 첨가된 반응 초기에서는(15 min) 12%의 Cl⁻ 생성을 보인 반면 다른 반응들은 무시할 수준(≤2%)이었다. TOC의 제거 역시 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서 가장 높았으며 펜톤반응, Fe²⁺와 UV-A 조합반응, UV-C 광반응, 그리고 UV-A의 광반응 순으로 낮았다. 그러나 펜톤반응의 경우 90분 후 부터는 반응이 거의 중지되는 것이 관찰되었는데 이는 H₂O₂에 의한 Fe²⁺의 산화반응이 중지되었기 때문이다. 이에 반해 Fe²⁺와 UV의 조합공정에서 반응은 지속되었다. 또한 초기 Cl⁻ 생성은 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서 환원반응에 의한 TCS의 분해메커니즘을 가지고 있다고 할 수 있다. 환원에 의한 분해는 할로겐화유기화합물의 무기화에 매우 유리하므로 TCS의 대안적 처리방법으로 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응은 적용가능하다.

주제어 : Fe²⁺, UV-C, UV-A, Triclosan, Methanol, OH라디칼

1. 서론

Triclosan(TCS, 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol)는 현재 치약, 구강청정제, 비누, 세제, 화장품 등의 다양한 일상용품 등에 첨가제로 널리 사용되고 있는 항균제로서 비교적 최근에 보건적 위해성 논란의 대상이 되고 있는 신

중오염물질 중의 하나이다.¹⁾ 최근의 유전자 연구에 의하면 TCS가 박테리아 등의 미생물의 저항성을 증가시킬 뿐만 아니라 수돗물의 Cl과 반응하여 Chloroform을 형성한다고 보고되고 있다.^{1~3)} 현재 TCS는 미국 EPA에 의해 probable human carcinogen로 규정되어 있는 물질이다.³⁾ 외국의 보고에 의하면 TCS는 오염수에서 0.07~14,000 ng/L, 하천에서 50~2,300 ng/L, 하천 등의 침전물에서 50~150 ng/L, 그리고 해수에서 1~34 g/kg의 농도로 존재한다고 보고되고 있다.^{4~6)}

[†] Corresponding author
E-mail: zohkd@snu.ac.kr
Tel: 02-740-8891

Fax: 02-745-9104

TCS는 pK_a 가 7.9~8.1 정도로 지표수에서는 가수분해에 대해 매우 안정한 상태로 존재한다.⁷⁾ 또한 protonated된 형태의 TCS는 비교적 높은 K_{ow} 값($\log K_{ow} = 5.4$)을 지니므로, 환경 중에 존재하는 TCS의 상당부분이 입자나 침전물 등에 흡착된 상태일 것이라고 예상된다.^{5,6)} 이처럼 TCS가 점오염원으로부터 환경 중에 방류되는 양이 미미할지라도 TCS의 높은 흡착 특성에 의해 환경 중 침전물이나 다른 흡착체에 흡착되어 있는 경우에 오랜 기간 동안 지속적인 용출에 의한 문제점을 가지고 있다.

최근 TCS의 광분해(photolysis) 연구들에 의하면 양자수득률(quantum yield)이 313 nm의 파장에서 약 0.31의 값을 가져 다른 유기물질에 비해 비교적 높기 때문에 환경 중에 존재하는 TCS는 주로 자연광에 의한 광분해에 의해 감소된다.⁸⁾ Singer 등의 연구⁶⁾에 의하면 지표수의 상층부에 존재하는 TCS의 광분해 속도는 약 $0.03 d^{-1}$ 라고 보고하고 있다. 그러나 광반응에 의한 TCS의 높은 분해효율에 비해 무기화 효율은 매우 낮으며 TCS의 광반응 처리과정에서 본물질인 TCS 보다 독성이 높은 물질인 dioxin이나 phenol 그룹의 유기화합물들을 부산물로 생산한다.^{9,10)} 그러므로 TCS의 무기화 효율 증진을 위한 대안적 처리 방법이 요구되고 있다. 이전의 연구에 의하면 TCS의 광반응시 OH 라디칼에 의한 TCS의 산화 비율이 증가할수록 dioxin의 생산이 감소되면서 무기화 효율이 개선되는 것으로 나타났다.¹¹⁾

Fenton 반응과 UV 광반응, 그리고 Fe^{2+} 와 UV의 조합반응은 각 반응에서 생성된 OH 라디칼을 기질의 주요한 분해제로 사용하는 공정들이다. 펜톤공정의 경우 낮은 pH 조건에서 실시되는 반응으로서 대부분의 유기오염물질에 매우 높은 분해효율을 보이는 공정이기도 하나 반응 부산물로 대량의 슬러지 발생시킨다. 이 슬러지는 2차 처리의 문제를 발생시킬뿐 아니라 펜톤공정의 연속적인 반응을 방해한다.^{12,13)} 그러므로 이러한 문제를 개선하기 위해 제시된 방법이 UV와 결합된 광펜톤반응이다.¹⁴⁾ 그러나 이 방법 역시 반응 중 H_2O_2 를 첨가함으로써 반응 용액의 pH를 저하시켜야 되는 문제 등을 포함하고 있다. 또한 할로젠 원소에 대한 OH 라디칼의 직접적 반응 가능성이 매우 낮고 매우 느린 반응속도를 보인다는 연구결과들에 의하면, 광반응과 펜톤반응 등을 OH라디칼에 의한 산화반응에 의해 해석됨으로서 할로젠화유기화합물의 처리에서 생성되는 할로젠 물질들의 생성 메커니즘의 제시는 모호한 부분이 있다.^{15,16)}

본 연구에서는 광에 민감한 신중오염물질인 TCS를 대상으로 펜톤반응, 광반응, 그리고 Fe^{2+} 와 UV의 조합반응을 적용함으로써 각 반응의 TCS 분해와 무기화 정도, 그리고 부산물로서 chloride의 생성 정도를 비교하였다. 각 반응들의 결과를 비교 해석함으로써 OH 라디칼에 의한 TCS의 산화반응 외에 다른 반응 메커니즘을 제시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

TCS(solid phase, Merck)의 20°C에서의 TCS 용해도는 3.35×10^{-2} mM이다.⁴⁾ 따라서 모든 실험에서 Nanopure deionization water를 이용하여 제조한 용액의 TCS의 초기농도는 1.73×10^{-2} mM이었다. OH 라디칼의 scavenger로 메탄올(CH_3OH , HPLC grade, J.T. Baker)을 사용하였다. Hydrogen peroxide(H_2O_2)(Aldrich, ~30%), iron(II) sulfate heptahydrate($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)(99%, J.T. Baker) 그리고 sodium sulfite(Na_2SO_3)(98%, Aldrich) 등의 시약을 사용하였다. 또한 Fe^{2+} 의 측정을 위해 Hydroxylamine($NH_2OH \cdot HCl$), ammonium acetate($NH_4C_2H_3O_2$), sodium acetate($NaC_2H_3O_2 \cdot 3H_2O$), 1,10-phenanthroline($C_{12}H_8N_2H_2O$), sodium sulfide(Na_2S), magnesium sulfate($MgSO_4$), 그리고 hydrogen chloride(HCl) 등을 ACS 등급으로 sigma-Aldrich(USA)에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 실험 장치

Fig. 1은 본 연구에서 사용한 순환식 광반응 시스템이다. 반응 시스템은 온도 제어를 위한 환기시스템, 용액의 부피를 일정하게 유지하기 위한 저장조, metering pump(Cole-Parmer, USA), 그리고 빛과 직접적으로 접촉되는 광반응조의 칼럼으로 구성되어 있다. 광반응 시스템의 각 부분들은 Teflon tubing으로 연결되었다. 저장조는 용량 1.5 L로서 유리로 제작되었고, TCS 용액의 균일함을 유지하기 위해 지속적으로 교반하였다. 반응 칼럼(5 cm × 30 cm)은 실린더 형태로서 반응 용량은 150 mL이고 석영(quartz)으로 제작하여 사용하였으며, 유속은 0.1 L/min의 유속으로 광반응 시스템을 순환하였다. UV 램프는 medium-pressure Hg-vapor UV lamp(150 W, philips)을 사용하였고, 광원은 반응 컬럼과 10 cm의 거리를 두고 장착되었다. UV-A(400 nm - 320 nm)와 UV-C(280 nm - 200 nm)영역의 램프를 사용하였으며 각각의 광세기는 VLX-3W radiometer(Cole-Parmer Instrument)를 사용하여 2.2와 4.1 mW/cm²로 측정되었다.

펜톤반응을 위하여 Lindsay 등¹⁷⁾이 사용된 Fe^{2+} 와 H_2O_2 의 비율을 참조로 하여 2 mM과 5 mM로 혼합하여 사용하였다. 또한 반응용액은 H_2SO_4 를 이용하여 pH 3으로 조정되었다. Fe^{2+} 와 UV의 조합반응의 경우 2 mM의 Fe^{2+} 를 첨

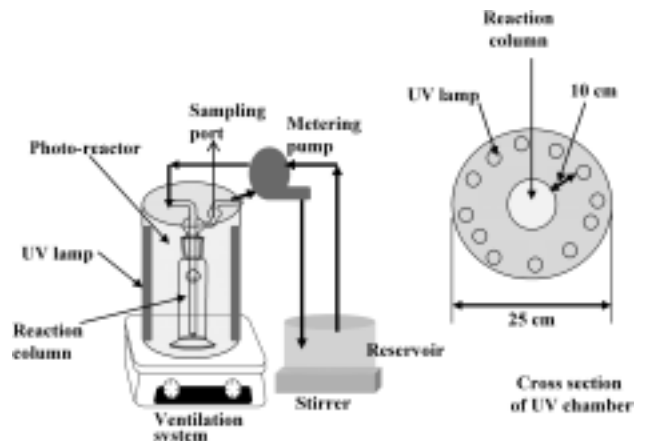


Fig. 1. Scheme of Photo-reactor.

가하였으며 조합반응과 광반응 시험은 pH 조정 없이 실시하였다. OH 라디칼의 반응참여도 평가시험시 CH₃OH 1.3 mM이 반응 용액에 첨가되었다.¹⁸⁻²⁰ Fe²⁺과 관련된 모든 채취 시료에는 반응을 정지시키기 위해 10%의 Na₂SO₃를 첨가하였으며 분석까지 빛이 없는 4°C의 상태에서 보관하였다.²¹⁾

2.3. 분석

Fe²⁺의 농도는 UV-VIS spectrophotometer(BioMate 3, Thermo Spectronic, USA)를 이용하여 phenanthroline method으로 결정되었다.^{15,17)} 샘플 중 TCS는 C-18 solid cartridge (Water, USA)를 이용한 solid phase extraction 방법에 의해 추출되었다. 추출된 TCS 용액에 MgSO₄ 일정량을 첨가하여 약 한 시간 동안 건조시킨 후, HP 5-MS 5% phenyl methyl siloxane capillary column(30 m×0.25 mm×0.25 μm)와 mass selective detector(HP 5973, Hewlett Packard)가 장착된 GC(HP 6890, Hewlett Packard)를 이용하여 분석하였다. 샘플은 splitless condition에서 250°C의 주입구 온도에서 GC에 주입되었다. GC의 oven의 온도 조건은 70°C에서 시작하여 10°C/min의 속도로 280°C까지 상승시킨 후 6분 동안 정지시켰다. 이 때 헬륨을 운반가스로 사용하였고 유속은 1.2 mL/min이었다.

Cl⁻는 Ionpac AS-14 column(4×250 mm)이 장착된 Ion Chromatography(DX-120, Dionex)를 사용하여 측정하였으며 이동상은 Na₂CO₃(3.5 mM)와 NaHCO₃(1 mM)의 혼합하여 사용하였다. TCS의 무기화(mineralization) 정도를 측정하기 위해서 infrared detector가 장착된 UV persulfate oxidation TOC analyzer(Phoenix 8000TM, TekMar Dohrmann, USA) 이용하였다. 용액의 pH 변화는 pH meter(Orion, Model 52A, USA)를 사용하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 펜톤반응과 광펜톤반응에서 H₂O₂와 UV의 영향

식 (1)에서 나타난 것과 같이 Fe²⁺의 산화반응은 열역학적으로 비자발적 반응으로 H₂O₂와 같은 산화제 또는 반응에 필요한 에너지의 첨가가 필요하다.



본 연구에서 실행된 펜톤반응(Fe²⁺ + H₂O₂)과 Fe²⁺와 자외선의 조합반응에서의 Fe²⁺의 산화정도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 결과에 의하면 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응과 펜톤반응에서의 Fe²⁺의 산화정도는 유의한 차이를 보이지 않는 반면 UV-A와 Fe²⁺의 조합반응의 경우에는 유의하게 낮았다. 이러한 결과는 Fe²⁺의 최대 흡수 파장이 285 nm 부근에서 보인다는 기존의 결과와 일치 한다.²²⁾ 즉, 이 결과는 파장에 따른 차이가 있지만 UV 역시 H₂O₂와 같이 Fe²⁺를 산화시키기 위한 산화제로 역할을 한다는 것을 의미한다.

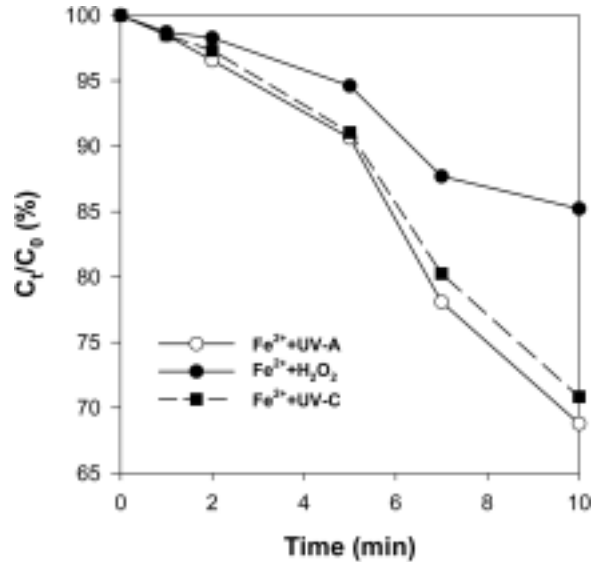


Fig. 2. Oxidation of Fe²⁺ in the reactions related to H₂O₂, UV-A, and UV-C.

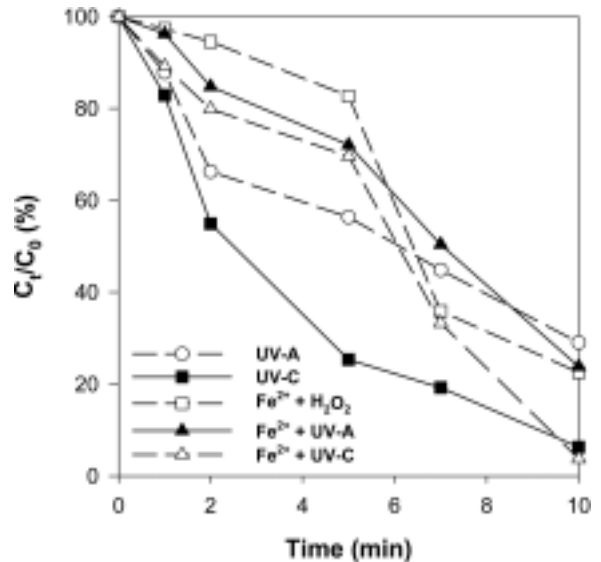


Fig. 3. Degradation of TCS for 10 min reaction in the Fenton, the photolysis with UV-A/UV-C, and the hybrid reaction reactions with Fe²⁺ and UV-A/UV-C.

Fig. 3에서 광반응(UV only), 펜톤반응, 그리고 조합반응(Fe²⁺ + UV-A/UV-C)에서 최초 10분 반응 동안 TCS의 분해 효율을 나타냈다. UV 반응에서 반응시작부터 TCS의 분해가 매우 빠르게 개시되는 것에 반해 UV와 Fe²⁺와 결합된 조합반응들에서 초기의 TCS의 분해속도는 둔화되었다.

펜톤반응에서는 식 (2)에서 제시한 것과 같이 OH 라디칼이 생성되고 식 (3)과 같이 약 235 nm 이하의 파장의 자외선에서 H₂O의 광분해산물로 OH 라디칼이 생성된다.^{22,23)} 그러므로 펜톤반응에서 기질은 OH 라디칼에 의한 분해이고 광반응에서는 광자(photon, h⁺) 또는 생성되는 OH 라디칼과 같은 산화제에 의한 기질의 산화가 주요 반응기전으로 보고되고 있다.^{13,14)}

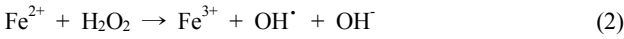
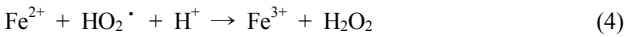


Fig. 3에서 보인 UV-A 광반응에 의한 TCS는 높은 분해는 광자와의 직접분해에 의해 이루어지 반면 UV-C를 조사한 광반응의 경우 TCS는 OH 라디칼과 광자에 의한 산화반응을 일으킨다고 할 수 있다.¹¹⁾ 이러한 관점에 의하면 UV-C의 광반응에 의한 TCS의 분해효율이 UV-A 광반응에 비해 높은 결과는 분해기전의 다양성에 있으며 OH 라디칼에 의한 TCS의 산화속도가 광자에 의한 결과보다 빠르게 진행된다고 할 수 있다.

Fe²⁺와 연결된 반응의 경우 반응 초기의 TCS의 분해 속도는 광반응에 비해 느린 반면 반응 시간의 경과와 함께 증가되는 경향을 보였다. 이러한 분해속도의 변화는 UV와 Fe²⁺의 조합반응에서 광자는 Fe²⁺의 산화와 TCS의 직접분해를 일으키는 요인으로 반응 초기 TCS의 분해 속도가 UV only 반응에서 보다 느리지만 Fe²⁺의 산화 과정에서 TCS의 분해를 유도하는 어떤 인자가 생성된다고 가정할 수 있다. 특히 698 nm 이하의 빛에서 H₂O의 광분해 산물로 HO₂ 라디칼이 생성되며 HO₂ 라디칼은 Fe²⁺와의 반응으로 식 (4)에 의해 H₂O₂를 생산하며 식 (2)와 같은 펜톤반응을 유발한다.^{14,24)} 즉, UV-A와 Fe²⁺ 조합반응은 식 (2)와 (4)의 반응에 의해 OH 라디칼이 생성되며 TCS의 OH 라디칼에 의한 산화반응이 일어날 수 있다.



UV-C와 Fe²⁺의 조합반응에서 역시 식 (2)와 같은 반응이 일어날 수 있다. 즉, 235 nm 이하의 UV에서 H₂O의 광분해에 의해 생성되는 OH 라디칼들의 반응에 의해 H₂O₂의 생성이 보고되었었으며 이는 펜톤반응을 유발한다.²⁵⁾ 그

리나 식 (5)와 같이 OH 라디칼에 의한 Fe²⁺의 산화반응에 의해 OH 라디칼과 TCS의 반응의 교란이 일어날 수 있다. 또한 식 (6)과 같이 Fe²⁺의 UV-C의 광흡수에 의한 Fe³⁺로의 산화반응 역시 가능하다.



본 연구에 조사된 반응들은 OH 라디칼에 의한 기질의 산화가 주요한 분해기전으로 각 반응에서 OH 라디칼의 반응 참여도 정도가 각 반응의 이해에 매우 중요한 요소라 할 수 있다.

3.2. OH 라디칼의 반응 참여도

각 반응에서 OH 라디칼의 반응 참여도를 조사하기 위해 OH 라디칼의 주요한 scavenger로 작용되는 메탄올(methanol)을 첨가하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.¹⁸⁻²⁰⁾

Fig. 4에 제시된 것과 같이 모든 반응에서 메탄올의 첨가 여부에 따른 TCS 분해효율은 유의한 차이를 보였다. 즉, 메탄올이 첨가된 반응에서 TCS의 분해효율은 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응, UV-A와 Fe²⁺의 조합반응, 그리고 UV-C 광반응 순으로 낮아졌다. UV-A 광반응과 펜톤반응은 비슷한 분해효율을 보이면서 다른 반응들에 비해 유의하게 낮은 분해효율을 보였다. 그러나 메탄올이 없는 상태에서의 TCS의 분해효율 UV-A 광반응을 제외하고 거의 유사한 정도를 보였다. 이러한 결과는 UV-A 반응을 제외한 모든 반응에서의 TCS 주요한 분해요인이 OH 라디칼이라는 것을 의미한다. 메탄올 첨가시 TCS의 양자 수득률이 현저하게 저하된 이전의 결과에 의하면¹¹⁾ UV-A 만의 반응에서 메탄올의 영향은 OH 라디칼 억제에 의한 것이라기보다는 메탄올에 의한 광자의 차단효과에 의한 것으로 생각된다.

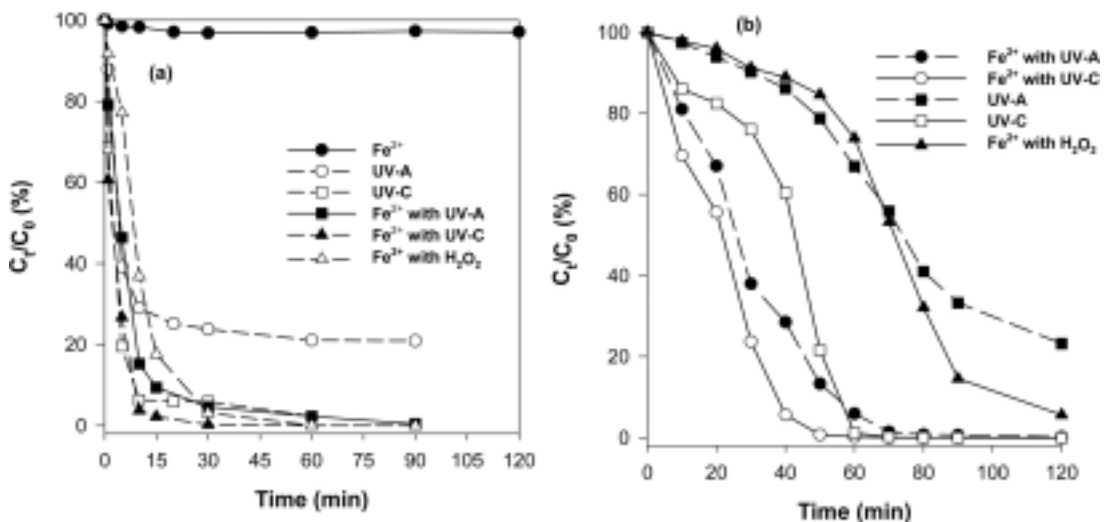


Fig. 4. Degradation of TCS in the Fenton, the photolysis with UV-A/UV-C, and the hybrid reaction reactions with Fe²⁺ and UV-A/UV-C according to (a) the absence and (b) the presence of methanol.

메탄올의 첨가여부에 따른 TCS의 분해 결과의 비교에 의하면 TCS 분해 메커니즘에서 OH 라디칼에 의한 산화 반응에 의존도는 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응, UV-C 광반응, 그리고 펜톤반응 순으로 증가되었다. 이는 UV-C의 경우 OH 라디칼과 광자에 의한 TCS의 분해가 작용되었고 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응 역시 OH 라디칼에 의한 산화반응 외에 광자에 의한 직접 산화반응과 식 (6)에서 생산되는 자유전자에 의한 환원반응 등에 의한 TCS의 분해메커니즘이 존재한다는 것을 나타낸다.

3.3. Chloride(Cl⁻)의 생성

유기분자에 대한 OH 라디칼의 분해반응은 주로 유기화합물의 수소이탈반응과 전자이탈반응에 의해 이루어진다.^{15,16} 그러나 할로젠 유기화합물에 대한 OH 라디칼의 치환반응은 그 두 분자의 전자음성도의 유사함 때문에 일어나기 어렵다.^{15,16} 그러므로, 반응개시에 TCS의 분해와 함께 생성되는 Cl⁻는 OH 라디칼에 의한 TCS의 산화와는 다른 반응에 의해 생성된다고 가정할 수 있다.

Fig. 5에 각 반응에서 Cl⁻의 생성 변화를 나타내었다. Cl⁻의 생성효율은 Fe²⁺와 UV-C 조합반응에서 가장 높았으며 UV-A 광반응에서 가장 낮았다. 이러한 생성 경향은 TCS의 분해 경향과 일치하지만 모든 반응에서 TCS의 분해 속도에 비해 Cl⁻의 생성속도는 낮았다. 즉, TCS의 분해반응이 직접적으로 Cl⁻의 생성과 연결되지 않음을 나타낸다. Fig. 5에 나타난 것과 같이 모든 반응에서 최초 약 20분까지 Cl⁻의 생성속도가 그 이후 반응시간 보다 매우 빠르게 이루어졌다. 그러므로 Cl⁻ 생성이 밀집되는 시간에서의 Cl⁻의 생성경향을 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에 각 반응에 의한 Cl⁻의 생성정도와 함께 메탄올의 영향을 제시하였다. Fig. 6(a)에서 제시한 것과 같이 Fe²⁺와 UV의 조합반응에서 Cl⁻의 생성정도가 UV 광반응들에 비해 높았으며 펜톤반응 역시 조합반응에 비해 초기의 Cl⁻

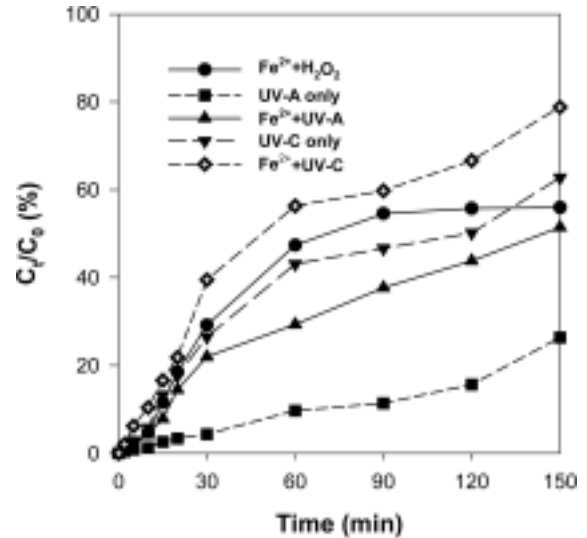


Fig. 5. Production of chloride (Cl⁻) for overall reaction time (150 min) in the Fenton, the photolysis with UV-A/UV-C, and the hybrid reaction reactions with Fe²⁺ and UV-A/UV-C.

의 생성은 낮았다. Cl⁻의 생성이 OH 라디칼에 의한 TCS의 분해반응의 직접적 생성물이라면 각 반응에 의한 Cl⁻의 생성속도의 순서는 메탄올의 첨가 여부에 영향을 받지 않을 것이다. 그러나 Fig. 6(b)의 결과와 같이 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응을 제외한 다른 반응에서 Cl⁻의 생성은 무시할 수준이었다. 즉, Fe²⁺와 UV-A 조합반응을 비롯해 다른 반응들의 TCS의 주요 분해기전은 OH 라디칼에 의한 산화이며 다른 분해기전의 영향은 매우 미미하다. 그러나 Fe²⁺와 UV-C는 OH 라디칼에 의한 산화와 함께 다른 TCS의 분해 기전이 있음을 의미한다. 위에서 언급한 것과 같이 Fe²⁺의 최대 흡수파장은 280 nm로서²² UV-C 영역에서 Fe²⁺의 광산화반응이 일어나며 이는 TCS의 환원반응을 일으킬 수 있다. 즉, 식 (7)과 같은 반응이 가능하다.

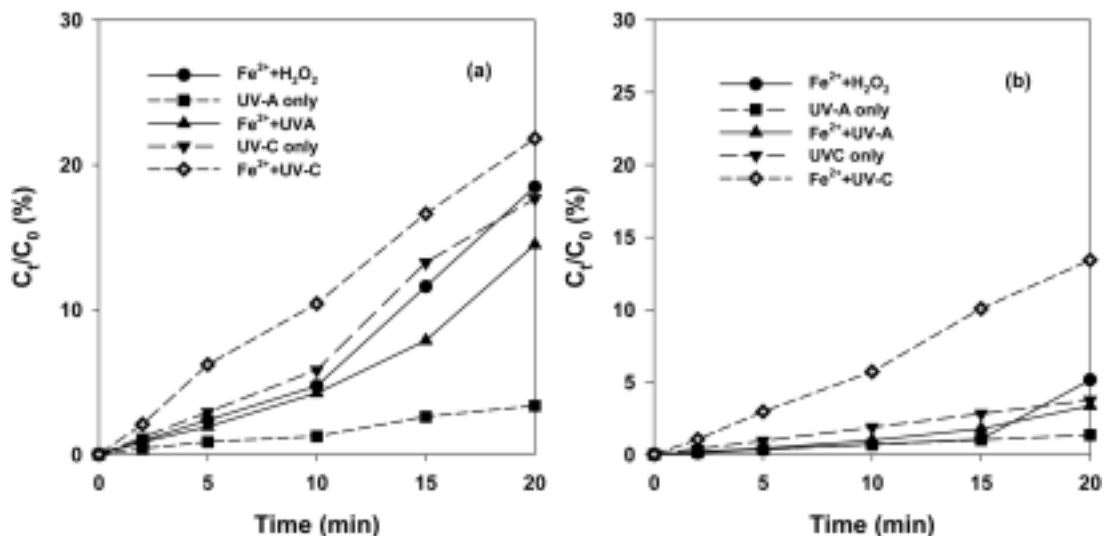


Fig. 6. Production of Cl⁻ for 20 min in the Fenton, the photolysis with UV-A/UV-C, and the hybrid reaction reactions with Fe²⁺ and UV-A/UV-C by the condition (a) without methanol and (b) with methanol.

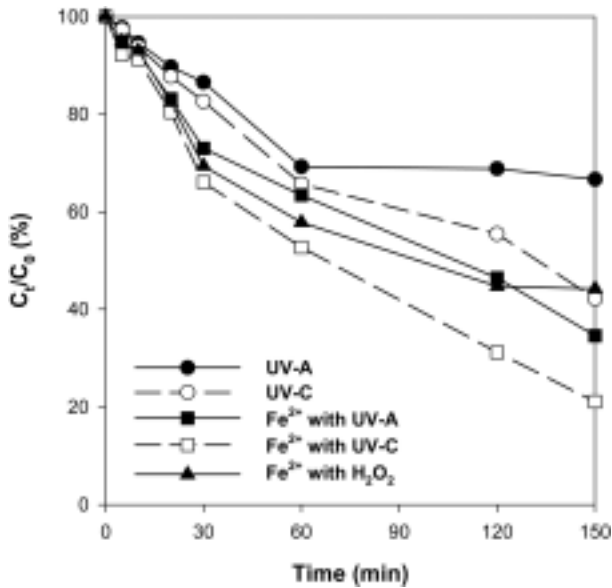
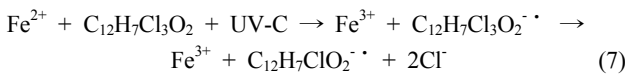


Fig. 7. Reduction of total organic carbon(TOC) during the degradation of TCS in the Fenton, the photolysis with UV-A/UV-C, and the hybrid reaction reactions with Fe²⁺ and UV-A/UV-C.



OH 라디칼에 의한 C-Cl 결합의 공격이 매우 약하기 때문에 대표적 산화반응인 펜톤 또는 조합반응과 광반응에서, 이러한 환원반응에 의한 TCS의 분해는 Cl⁻의 생성을 촉진시킬뿐만 아니라 TCS의 무기화에 매우 유리할 것이다.

3.4. 총유기탄소(TOC)의 분해

TCS의 무기화정도를 나타내기 위해 총유기탄소(TOC)의 제거 경향을 Fig. 7에 제시하였다. 이 결과에 의하면 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서 가장 높은 TOC의 제거효율을 보였다. 이러한 결과는 위 Cl⁻의 생성에서 예측된 것과 같은 결과로서 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응은 TCS의 환원에 의한 분해가 연속적으로 일어나는 OH 라디칼에 의한 산화반응에 매우 유리하다는 점을 증명하는 것이다. OH 라디칼에 의한 산화반응이 두드러진 펜톤반응과 UV-C 광반응 그리고 Fe²⁺와 UV-A의 조합반응과 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응의 TOC 제거효율의 순서는 TCS 분해효율과 Cl⁻ 생성효율의 순서와 일치한다. 즉, Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서 TCS로부터 Cl⁻의 제거반응이 수소나 전자 이탈반응과 함께 이루어지므로 TOC 제거에 더 유리한 환경이 제공된다. 그러나 그 외 반응에서는 TCS의 분해과정에서 양성자나 전자의 이탈 반응 후에 이루어지므로 TCS의 무기화 효율에는 불리하다고 할 수 있다.

4. 결론

본 연구는 광 민감도가 높은 TCS를 대상으로 펜톤반응,

UV광반응, 그리고 Fe²⁺와 UV의 조합반응을 적용할 때 각 반응의 분해기전을 설명하기 위해 시행되었으며 본 연구의 결론은 다음과 같다.

- 1) Fe²⁺의 산화효율의 측면에서 UV-C 영역의 광원은 펜톤반응에서의 H₂O₂와 동일한 기능을 수행한다.
- 2) TCS의 분해효율은 펜톤반응, UV-A와 UV-C와 Fe²⁺의 조합반응, UV-C 광반응에서 거의 유사한 결과를 보였지만 UV-A 광반응에서의 TCS 분해효율은 유의하게 낮았다.
- 3) OH 라디칼의 의존도는 펜톤반응, UV-C 광반응, 그리고 Fe²⁺와 UV-C 조합반응 순으로 낮아졌다.
- 4) OH 라디칼의 억제된 상태에서 Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서 초기반응 20분 동안 약 14%의 Cl⁻의 생성을 보인 반면 다른 반응들에서는 동일한 반응시간 동안 2.5% 이하의 Cl⁻ 생성을 보였다.
- 5) Fe²⁺와 UV-C의 조합반응에서의 TCS의 무기화 효율은 150분 반응에 약 80% 정도로 높았다.

이상의 본 연구의 결과에 의하면 Fe²⁺와 UV-C 조합반응은 OH 라디칼의 산화반응외에 Fe²⁺ 산화와 연계된 TCS의 환원적 분해 메커니즘이 존재하며 이 환원반응은 TCS 화합물에서 Cl⁻의 이탈을 유도하는 것으로 해석된다. 이러한 본 물질에서 Cl⁻의 이탈반응은 TCS의 무기화 효율의 개선 효과와 연결된다. 결론적으로 UV-C 영역의 자외선과 Fe²⁺의 조합반응은 펜톤이나 광반응에 비해 다양한 TCS의 분해메커니즘을 가지고 있으며 TCS의 대안적 처리방법으로 적용될 가능성을 보여준다.

사 사

본 연구는 2007년도 환경부의 차세대핵심환경기술개발사업(과제번호 2007-07001-0116-0)에 의한 과제 수행 중의 결과로서 모든 참가자는 환경부에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. McMurry, L. M., Oethinger, M., and Levy, S. B., "TCS targets lipid synthesis," *Nature*, **394**, 531~532(1998).
2. Sivaraman, S., Zwahlen, J., Bell, A. F., Hedstrom, L., and Tonge, P. J. A., "Structure-Activity Studies of the Inhibition of FabI, the Enoyl Reductase from Escherichia coli, by Triclosan: Kinetic Analysis of Mutant FabIs," *Biochemistry*, **42**, 4406~4413(2003).
3. Rule, K. L., Ebbett, V. R., and Vikesland, P. J., "Formation of chloroform and chlorinated organics by free-chlorine-mediated oxidation of triclosan," *Environ. Sci. Technol.*, **39**(9), 3176~85(2005).
4. Morrall, D., McAvoy, D., Schatowitz, B., Inauen, J., Jacob, M., Hauk, A., and Eckhoff, W., "A field study of triclosan loss in river(Cibolo Creek, TX)," *Chemosphere*,

- 54, 653~660(2004).
5. Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., and Buxton, H. T., "Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999-2000: A National Reconnaissance," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1202~1211 (2002).
 6. Singer, H., Muller, S., Tixier, C., and Pillonel, L., "Triclosan: Occurrence and Fate of a Widely Used Biocide in the Aquatic Environment: Field Measurements in Wastewater treatment plants, Surface Waters, and Lake Sediments," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4998~5004 (2002).
 7. Pemberton, R. M. and Hart, J. P., "Electrochemical behaviour of triclosan at a screen-printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouthrinse products," *Anal. Chim. Acta*, **390**, 107~115(1999).
 8. Tixier, C., Singer, H. P., Canonica, S., and Muller, S. R., "Phototransformation of Triclosan in Surface Waters: A Relevant Elimination Process for This Widely Used Biocide-laboratory Studies, Field Measurements, and Modeling," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3482~3489(2002).
 9. Mezcuca, M., Gomez, M. J., Ferrer, I., Aguera, A., Hernando, M. D., and Fernandez-Alba, A. R., "Evidence of 2,7,8-dibenzodichloro-p-dioxin as a photodegradation in water and wastewater samples," *Anal. Chim. Acta*, **525**, 241~247(2004).
 10. Latch, D. E., Packer, J. L., Arnold, W. A., and McNeill, K., "Photochemical conversion of triclosan to 2,8-dichlorodibenzo-p-dioxin in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. A : Chemistry*, **158**, 63~66(2003).
 11. Son, H. S., Choi, S. B., Zoh, K. D., and Khan, E., "Effects of ultraviolet intensity and wavelength on the photolysis of triclosan," *Water Sci. Technol.*, **55**(1-2), 209~216(2007).
 12. Pignatello, J. J., "Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide," *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944~951(1992).
 13. 손현석, 김문경, 조경덕, "UV와 Fe²⁺, 그리고 H₂O₂를 조합한 고급산화 공정에서의 Pentachlorophenol의 분해속도 연구," *대한환경공학회지*, **29**(7), 846~851(2007).
 14. Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P., and Gratzel, M., "Beneficial effect of homogeneous photo-Fenton pretreatment upon the biodegradation of anthraquinone sulfonate in wastewater treatment," *Appl. Catal. B: Environ.*, **3**, 85~91(1993).
 15. Legrini, O., Oliveros, E., and Braun, A. M., "Photochemical processor water treatment," *Chem. Rev.*, **93**, 671~698(1993).
 16. Da Silva, J. P., Vieira Ferreira, L. F., Machado, I. F., and Da Silva, A. M., "Photolysis of 4-chloroanisole in the presence of oxygen formation of the 4-methoxyphenylperocyl radical," *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **182**, 88~92(2006).
 17. Jortner, J. and Stein, G., "The photochemical evolution of hydrogen from aqueous solutions of ferrous ions. PART 1. The reaction mechanism at low pH," *J. Phys. Chem.*, **66**, 1258~1263(1962).
 18. Josepj, J. M., Vargjese, R., and Aravindakumar, C. T., "Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxyl complex: a quantitative assessment," *J. photochem. photobiol. A: Chem.*, **146**, 67~73(2001).
 19. Wang, C. Y., Rabani, J., Bahnemann, D. W., and Dohrmann, J. K., "Photonic efficiency and quantum yield of formaldehyde formation from methanol in the presence of various TiO₂ photocatalysts," *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **148**, 169~176(2002).
 20. Feng, J.N.V.K. Aki, S., Chateaneuf, J. E., and Brennecke, J. F., "Abstraction of Hydrogen from Methanol by Hydroxyl Radical in Subcritical and Supercritical water," *J. Phys. Chem. A*, **107**, 11043~11048(2003).
 21. Goi, A. and Trapido, M., "Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols: a comparative study," *Chemosphere*, **46**, 913~922(2002).
 22. Wayne, C. E., and Wayne, R. P., "Photochemistry," Oxford University Press Inc., New York, USA., pp. 1~17, 29~39(2002).
 23. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M., and Imboden, D. M., "Environmental organic chemistry," JOHN WILEY & SONS, New York, USA, pp. 436~484(1993).
 24. Rush, J. D. and Bielski, B. H., "Pulse radiolytic studies of the reactions of HO₂/O₂⁻ with Fe(II)/Fe(III) ions. The reactivity of HO₂/O₂⁻ with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction," *J. Phys. Chem.*, **89**, 5062~5066(1985).
 25. Song, W., Ma, W., Ma, J., Chen, C., Zhao, J., Huang, Y., and Xu, Y., "Photochemical oscillation of Fe(II)/Fe(III) ratio induced by periodic flux of dissolved organic matter," *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 3121~3127(2005).